



TITLE:

木材のDimensional Stabilityに関する研究 第12報: 塩化水素触媒による木材のホルムアルデヒド反応処理時における試料含水率の影響

AUTHOR(S):

荒木, 幹夫; 後藤, 輝男

CITATION:

荒木, 幹夫 ...[et al]. 木材のDimensional Stabilityに関する研究 第12報: 塩化水素触媒による木材のホルムアルデヒド反応処理時における試料含水率の影響. 木材研究: 京都大学木材研究所報告 1964, 32: 27-32

ISSUE DATE:

1964-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/52929>

RIGHT:

木材の Dimensional Stability に関する研究 第12報

塩化水素触媒による木材のホルムアルデヒド反応処理時
における試料含水率の影響¹⁾

荒 木 幹* 夫・後 藤 輝 男**

Mikio ARAKI and Teruo GOTŌ : Studies on the Dimensional Stabilization of Woods XII. The Effect of Moisture Content of Specimens on the Dimensional Stabilization by Formaldehyde Treatment under Hydrogen Chloride Catalyst.

さきに、木材のアルデヒド反応処理で、触媒として塩化水素および塩化亜鉛を用いたときの反応条件と処理木材の Dimensional Stability (D. S.) との関係について報告した²⁾。その場合、塩化水素触媒処理は、すべて気乾状態の試料について行なつたものである。

本報告は各種含水率の試料について一定条件で塩化水素触媒処理を行ない、それをホルムアルデヒド反応処理した場合に、試料含水率と処理材の D. S. とがどのような関係を示すかをしらべ、ホルムアルデヒド処理にさいして最適含水率を見出そうとした実験について報告する。

1 試料および反応処理

実験にもちいた試料はヒノキ (*C. obtusa* ENDL.) およびマカンバ (*B. nikoensis* KOIDZ) の二種で、その大きさは 50 mm×10 mm×5 mm のクロスセクションである。

1.1 含水率の規整：各試料(1条件について処理試料各々8コ、含水率測定用試料(各々5コ)は約3カ月間、各種濃度の硫酸溶液上で室温で、各所定の含水率(2~30%)に調湿した。ただし、最小含水率の試料は五酸化リン上室温で減圧乾燥した。

1.2 塩化水素処理：それぞれ所定の含水率に調湿した試料を、前報¹⁾で示した装置に入れ、20 mmHg の減圧下で装置中に塩化水素が常圧下 0.25 g/l の濃度になるように送入し、装置を常圧にもどして2時間放置した。

1.3 ホルムアルデヒド反応処理：触媒処理後、前報の反応装置で、95°C、8時間、ホルムアルデヒドと反応させた。

実 験

2.1 D. S. の測定：前述のように処理した試片を秤量し、デシケーター中48時間水流ポンプで排気しながら水中浸漬を行ない、ついで常圧下8時間水中浸漬し、ふたたび秤量した。秤量後風乾、さらに 105°C で約60時間加熱乾燥した。この絶乾状態で秤量および標点間距離を測定し、ついで90% R. H., 25°C の条件に規整したデシケーター中に10時間入れ吸湿、膨潤させた。その後ふたたび秤量、標定間距離を測定し、絶乾後の重量および標点間距離を基準とし

* 木材化学研究部門, Div. of Wood Chem., Wood Res. Inst. Kyoto Univ.

** 木質材料研究部門, Div. of Composite Wood, *ibid.*

て、膨潤率、A. E. ならびに吸湿による含水率を測定した。

2.2 塩化水素吸収量の定量：それぞれ含水率のことなる試料を 1.2 で示した方法で処理したものについて定量を行なつた。すなわち試料に吸着されている塩化水素を炭酸ナトリウムで固定し、そののち Volhard 法で塩素を定量する方法³⁾をもちいた。

ヒノキの場合は試片 (D. S. の測定に用いたと同じ大きさ) を細かく切り、一定量 (1.0~1.5 g) を 350 ml のエルレンマイヤーフラスコ中で、10%一炭酸ナトリウム溶液 25 ml とともに水浴上 100°C で、1 時間加熱した。加熱後ろ過し、木片を充分水で洗滌したのち、ろ液に硝酸 (1:1) 10 ml を加えてろ液を酸性にする。このとき溶解ヘミセルロースなどが遊離してくるので、ふたたびろ過する。そのろ液に 0.1N-硝酸銀溶液 20ml を正しく加える。暫時放置して、生成してくる塩化塩をろ過、水洗し、ろ液に残存する過剰の硝酸銀を鉄ミョウバンを指示薬として、チオシアン酸カリウム溶液で滴定し、消費された硝酸銀の量より、液中に存在する塩素を定量した。

カバの場合、10%一炭酸ナトリウム水溶液と一時間水浴上で加熱したのち、ろ過すると、そのろ液はかつ色を呈し、以後のチオシアン酸カリウム溶液による硝酸銀の滴定の終点が不明確となるおそれがあるので、つぎの方法を用いた。すなわちカバの試料を細断し、その一定量 (1.0~1.5 gr) を白金皿上、10%一炭酸ナトリウム溶液 25 ml を加えて、水浴上乾固するまで加熱した。それをさらに電気炉中 550°C で 3 時間加熱灰化させた。冷却後水 20 ml を加え、水浴上加熱してろ過、残留物をよく水洗する。ろ液に硝酸 (1:1) 10 ml を加えて硝酸酸性とし、以下の滴定は前述ヒノキの場合と同じ方法を用いた。

Table 1. Antiswelling efficiency (A. E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, moisture contents and combined formaldehyde contents of treated specimens (Hinoki) under the various moisture contents at hydrogen chloride pre-treatment.

Moisture contents at pre-treatment %	T-direction		R-direction		Comb.* HCHO %	Moisture** contents %
	Swelling %	A. E. %	Swelling %	A. E. %		
control	4.13	—	2.32	—	—	16.5
2.40	1.96	52.5	1.01	56.5	2.48	6.9
2.45	1.98	52.3	0.95	58.9	2.86	6.9
4.08	1.40	66.1	0.88	62.2	3.28	6.1
8.30	1.33	67.9	0.80	65.3	4.80	5.3
10.90	1.35	67.4	0.82	64.8	4.79	5.8
13.60	1.48	64.2	0.84	64.9	4.18	6.2
15.80	1.37	66.7	0.79	66.1	3.93	6.5
24.64	1.77	57.1	1.17	49.6	2.91	8.3
29.00	2.44	41.0	1.53	33.7	2.04	10.2

* calculated from weight increase.

** from oven drying state (105°C for 60 hrs.) to moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10 hrs.

Table 2. Antiswelling efficiency (A. E.) in the tangential (T) and radial (R) direction, moisture contents and combined formaldehyde contents of treated specimens (Birch) under the various moisture contents at hydrogen chloride pre-treatment.

Moisture contents at pre-treatment %	T-direction		R-direction		Comb.* HCHO %	Moisture** contents %
	Swelling %	A. E. %	Swelling %	A. E. %		
control	5.22	—	5.22	—	—	19.4
1.97	3.34	34.8	3.46	33.7	1.40	11.2
2.70	3.00	44.5	2.93	44.1	1.15	9.9
4.83	2.20	57.8	2.14	58.9	2.18	8.0
8.30	1.68	67.9	1.79	65.8	3.36	6.6
11.20	1.70	67.4	1.74	66.6	3.97	7.1
13.80	1.69	67.5	1.72	67.1	3.60	7.2
16.50	2.06	60.5	1.84	64.7	2.00	7.8
23.09	2.86	45.3	2.72	47.9	—	10.3
28.81	3.56	31.7	3.34	35.9	1.02	12.6

* calculated from weight increase.

** from oven drying state (105C° for 60 hrs.) to moisture absorption in desiccator saturated with moisture for 10 hrs.

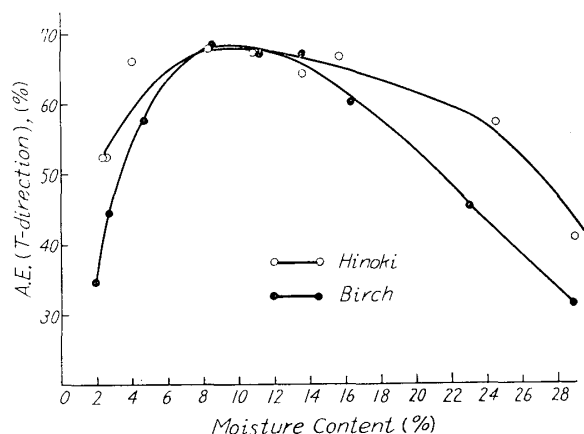


Fig. 1. Effect of Moisture Content of Specimen before treatment on A. E. (T-direction) of treated Specimen.

A.E. と R.M.A. は表 1, 2 で示したように、略々同じで吸湿水分量の減少度合から A.E. を推測することができる。

また、触媒処理時の含水率と結合ホルムアルデヒド量との関係は表 1 および 2 であきらかにようにその含水率はヒノキ材では 8~11%, マカンバ材では 11% のときに最高の結合ホルムアルデヒド量を示した。

以上の諸結果から、本実験においてもちいた塩化水素処理およびホルムアルデヒド反応処理

3 実験結果および考察

表 1, 2 および図 1 で示したように触媒処理時の含水率がヒノキ材では 4~15%, マカンバ材では 8~13% で最良の D. S. を示す。すなわち最適含水率が広く明確ではないが、低含水率および高含水率では D. S. の度合の低いことは明らかである。

吸湿水分量は表 1, 2 で示すようにヒノキ、マカンバ材とも触媒処理時の含水率 8% のときもつとも小である。そのとき R.M.A. のは約 65% を示す。すなわち無処理材に比して吸湿水分量は約 $\frac{1}{3}$ に低下する。なお

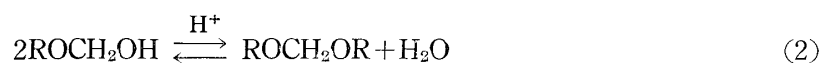
条件では、触媒処理時の試料含水率がヒノキ、マカンバ材とも約8%で最良のホルムアルデヒド処理を行なうことができ、それより低含水率状態では D.S. の低下、吸湿水分量の増大、および結合ホルムアルデヒド量の減少が認められる。このことに関して、TARKOW⁴⁾ らの Sitka spruce 材の cross section についての、酸触媒の存在下一段ホルムアルデヒド処理において、試料含水率が6~8%のときに最高の A.E. を得ているのと、ほぼ同じ結果である。

いま、試料の含水率と、塩化水素の吸収量との関係について実験した結果を図2に示した。その吸収曲線は単純ではなく木材の吸湿曲線とよく似たS字形曲線を示す。すなわちヒノキ、マカンバいずれの場合でも試料含水率1~10%では塩化水素の吸収量は最初の低含水率をのぞいて、徐々に増大し、10%ではほぼ飽和に達し、それ以上の高含水率では急激に増加する。

そして結合ホルムアルデヒド量、および A.E. が10%付近で最大となるのは興味深いことである。

ホルムアルデヒド反応処理において、その反応は村山らの実験⁵⁾ によればミセル表面反応と考えられる。ミセル表面反応はつぎの三つの条件によつて支配される。すなわち、(1) 試薬が内部表面に侵入到達する通路間隙の大きさ。(2) 内部表面の大きさ。(3) 内部表面に存在する反応基と試薬との反応性、および反応基の立体的因子に支配される。すなわち試料の含水率が大になるほどミセル間隙が拡大され、ミセル配列が弛緩し、内部表面が拡大される。また図2で示したように塩化水素触媒の吸収量も大になる。このことから考えれば試料の含水率が一定の範囲内では、大であればそれだけ反応処理に有利であると考えられる。

しかしながら木材（あるいは木材中のセルロース）とホルムアルデヒドとの反応は酸触媒の存在では次の二つの式で示される。



（この場合Rはセルロース鎖中のグルコピラノース残基を示す）

式(1)で示したメチロール化物の生成は、用いた反応条件においてはホルムアルデヒドの濃度が大きいのであるため、その平衡は右にかたむいていると考えられ、またさして材中の水に影響をうけず、用いた程度の含水率では含水率が大きくなるほど内部表面が大きくなり、材中の(1)の反応度数は大となると考えられる。

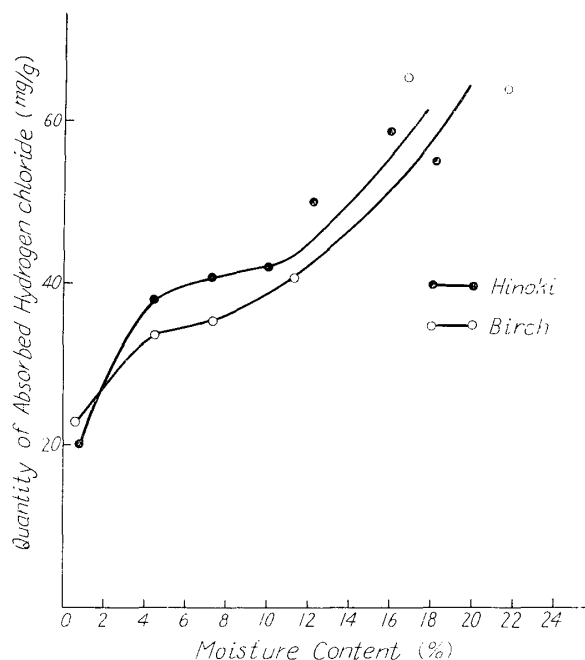


Fig. 2. Relation between Moisture Content and the Quantity of Adsorbed Hydrogen Chloride in the specimen.

しかしながら式（2）のメチレンジオキシエーテル架橋結合は、系中の水の存在によつて平衡状態が左右され、その反応がまた架橋結合であるためにセルロース鎖中のグルコピラノース残基中の水酸基相互間の立体的因子にも左右されると考えられる。

すなわち材中の含水率が大になれば反応にあずかる内部表面積は六となるが、（2）式の平衡反応において、左にかたむいた、すなわちメチレンジオキシ架橋結合の生成に不利な条件となり、また架橋結合にあずかる水酸基間の間隙が六となり、立体的に架橋結合の生成が困難となると考えられる。事実高含水率試料の反応処理においては、材中に含有されるホルムアルデヒド重合体（その構造は未定）は低含水率のそれに比して非常に多く約20%に達した。このことは高含水率においてはメチレンジオキシ架橋結合は生成せず次のような反応が進行すると考えられる。



（Rは材中のセルロース鎖中のグルコピラノース残基を示す）

このことから高含水率でメチレンジオキシ架橋結合の生成が小であるのは、主として水の影響によるミセル間隙の弛緩にともなう反応基間の立体配置が、ホルムアルデヒドによる架橋結合の反応に不利であるためであると考えられる。

以上いまで論じてきた諸因子の相互作用によつてヒノキ、マカンバともその含水率が8～11%のときに最高の A.E. を示す結果としてあらわれたのであらうと考えられるが、なお詳細は今後の研究にまたねばならない。

Résumé

Previous work in this series has shown that the formaldehyde treatment of wood in the presence of hydrogen chloride as a catalyst was effective for the dimensional stabilization of wood. The present investigation was undertaken to see the effect of the moisture content of wood before treatment on the dimensional stability of the treated wood.

The specimens, HINOKI (*Chamecyparis obtusa* ENDL.) and MAKANBA (*Betula nikoensis* KOIDZ.) with 5.0×1.0 cm cross section and 0.5 cm in the fiber direction were prepared.

The experiments were carried out in the following procedure: (1) Conditioning specimens to various moisture contents, (2) Pre-treatment of conditioned specimens with hydrogen chloride, (3) Formaldehyde reaction treatment, (4) Measurements of dimensional stability of treated wood.

(1) Conditioning specimens was carried out with usual manner over sulfuric acid for 3 months.

(2) Pre-treatment with hydrogen chloride: Each of the specimens with various moisture contents was placed in the apparatus (previously mentioned)¹⁾ and the apparatus was evacuated to 20 mm/Hg. Through gas-inlet tube, dry hydrogen chloride was led in it so as to make the concentration of hydrogen

chloride about 0.25 g/l and then dry air was led in the vessel up to atmospheric pressure. And the specimens were kept in it for 30 min.

(3) Hydrogen chloride treated specimens were reacted with formaldehyde in the reaction apparatus for 8 hrs. at 90°C.

(4) The specimens treated with formaldehyde were soaked in distilled water for 48 hrs. in a sucked desiccator, and then the soaking was continued further for 8 hrs. under atmospheric pressure. And then they were dried at 105°C for 60 hours. They were weighed and the dimensions were measured in the dry state and swollen state which equilibrate with 90% relative humidity.

All values of anti-swelling efficiency were calculated from the dimensional difference between the oven drying state and the water-swollen state on the basis of the oven drying state.

The following conclusions were given from these experimental results.

(1) The max. dimensional stabilization and min. hygroscopicity for treated HINOKI and MAKABA were observed at 4~15% and 8~13% of moisture content, respectively (Tables 1, 2 and Fig. 1).

(2) The relation of the quantity of absorbed hydrogen chloride to the moisture contents of the specimens before treatment was shown in Fig. 2, where the quantity of the hydrogen chloride was determined by VOLHARD's method. The curves were vertical S-figure type and it was interesting that the most effective treatments of both species were performed at the points of inflexion of each curves.

文 献

- 1) 第8回日本木材学会大会・九州(昭和34年)にて一部講演
- 2) 荒木幹夫・後藤輝男: 木材研究 No. 20: 1, 22 (1958)
- 3) 内海喩ら: 実験化学講座 15: 172, 丸善(昭33)
- 4) TARKOW, H. and A. J. Stamm: J. of F.P.R.S., 33: 2, 33 (1953)
- 5) 村山敏博ら: 第8回日本木材学会大会研究発表要旨集: 115 (昭和38年)